

8. 炭酸カリウム溶液による再生骨材および壁試験体への CO₂ 固定化手法の検討

Study on CO₂ sequestration method using potassium carbonate solution on recycled aggregate and wall specimens

山崎 順二*¹ 荒木 朗*² 加藤 猛*²

要 旨

コンクリートのカーボンニュートラル化に資する技術として、筆者らは、コンクリートの使用材料と硬化コンクリートの両方に CO₂ を吸収・固定させる手法について検討している。本報では、炭酸カリウム溶液を用いて再生骨材に CO₂ を吸収させ、その再生骨材を用いたコンクリートに給水養生を施すことで、硬化後に CO₂ を固定化させる手法について、小型壁試験体を作製し実験を行い検討した。実験の結果、透水性を高めたコンクリートに給水養生を行うことで CO₂ の固定化が促進され、再生骨材への炭酸化と合わせて最大で 56.2 kg/m³ の CO₂ 固定量が得られた。

キーワード：環境配慮型コンクリート／CO₂ 固定／K₂CO₃／炭酸化／再生骨材／給水養生

1. はじめに

日本政府は 2020 年 10 月、2050 年までに二酸化炭素ネット排出量ゼロ（カーボンニュートラル）にするとの方針を表明した。この宣言により、あらゆる分野で脱炭素化の取組みが加速している。建設分野では、鋼材の製造に続き、コンクリートの製造に必要不可欠となるポルトランドセメントの製造段階において、多量の CO₂ を排出することから、コンクリートの使用に伴う CO₂ 排出量の削減が重要な課題となっている。

コンクリート構造物は、供用中に CO₂ を吸収し、コンクリートの pH が低下する中性化が進行する。コンクリートの中性化は、鉄筋コンクリート構造物における劣化現象であり、構造物の長寿命化を目的として、一般には中性化の抑制対策が施されている。しかし、中性化は鋼材腐食の原因となるものの、コンクリートマトリックスへの悪影響は極めて小さいと考えられる。

一方、コンクリート構造物が供用期間中に吸収する CO₂ 量は、セメント消費量に基づく脱炭素由来の CO₂ 排出量に対して 9~23% と試算¹⁾されるため、CO₂ 貯留先としてコンクリート構造物は非常にポテンシャルが高いと考えられている。このような背景から、コンクリートへの CO₂ 固定化に関する技術開発が積極的に進められており、これまでに、コンクリートの練混ぜ時に炭酸カリウム (K₂CO₃) を混和して多量の炭酸イオン (CO₃²⁻) をコンクリート中に取り込むことで CO₂ を固定化する技術²⁾などが検討されている。

筆者らは、コンクリートのカーボンニュートラルを指

し、コンクリートへの CO₂ 固定量を最大化するためにコンクリートの使用材料と硬化コンクリートの両方に着目して検討を進めている。CO₂ 固定化の方法には、炭酸ガスを用いた気中での気相炭酸化養生と、水中に CO₂ (あるいは CO₃²⁻) が含まれる液相中で直接炭酸化させる液相炭酸化養生がある。気相炭酸化養生では、現場で硬化したコンクリート部材を対象とする場合、高濃度な炭酸ガスを使用することは、安全性等の観点からも CO₂ の漏洩等をいかに防ぐかが課題になる。

表-1 使用材料

材料名称	略号	備考
練混ぜ水	W	上水道水
セメント	N	普通ポルトランドセメント 密度：3.16g/cm ³
	BB	高炉セメント B 種 密度：3.04g/cm ³
混和材	BFS	高炉スラグ微粉末 4000 密度：2.91g/cm ³
	FA	フライアッシュ (II 種) 密度：2.25g/cm ³
細骨材	S	再生細骨材 表乾密度 2.29g/cm ³ 絶乾密度 2.04g/cm ³
粗骨材	G	再生粗骨材 表乾密度 2.36g/cm ³ 絶乾密度 2.22g/cm ³
繊維	AF	アルミ繊維 密度 2.70g/cm ³
化学混和剤	SP	高性能 AE 減水剤
	AE	空気量調整剤

*¹ 技術研究所長*² 技術研究所建築材料研究グループ

表-2 高炉C種相当コンクリートの配(調)合

記号	W/B (%)	s/a (%)	AF 繊維 (vol%)	単体量 (kg/m ³)						
				W	N	BFS	S	G	AF	SP- AE
BC35 (AF0.10)	35	40.3	0.10	175	150	350	566	864	2.70	2.0%- 30A

(1A : (N+BFS) × 0.003wt%)

表-3 BB+FA コンクリートの配(調)合

記号	W/B (%)	s/a (%)	AF 繊維 (vol%)	単体量 (kg/m ³)						
				W	BB	FA	S	G	AF	SP- AE
BBFA35 (AF0.10)	35	40.3	0.10	175	350	150	552	845	2.70	2.5%- 45A

(1A : BB+FA) × 0.003wt%)

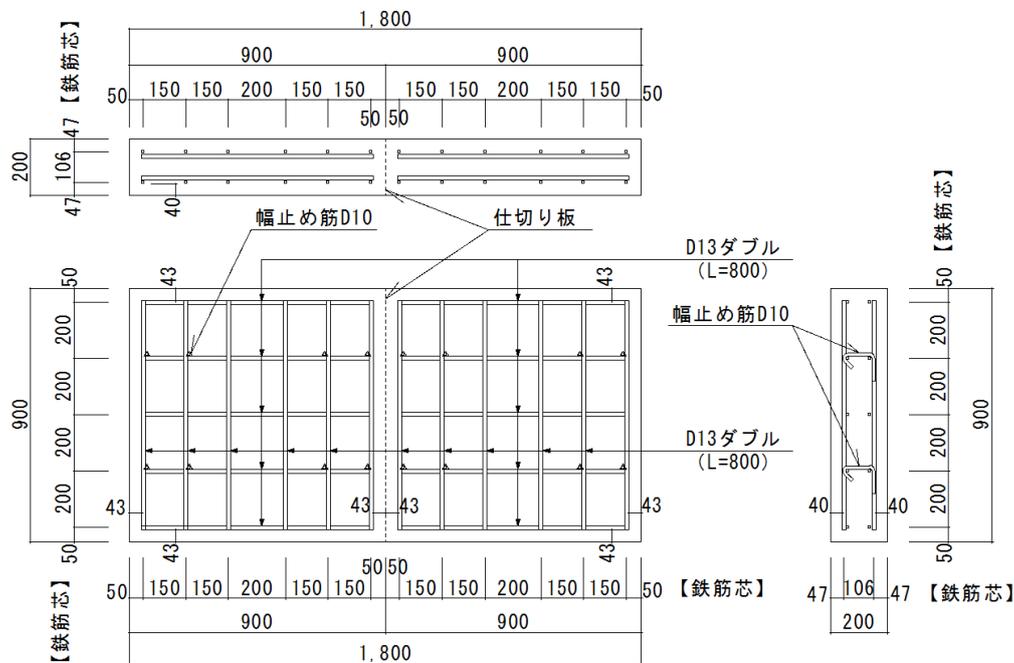


図-1 小型壁試験体の概要

そこで本報では、CO₂を最大限に固定化する手法として、CO₃²⁻を多量に供給することが可能な K₂CO₃ 溶液を使用し、まずはコンクリート用骨材に CO₂を吸収固定させるとともに、硬化後のコンクリートにも K₂CO₃ 溶液を用いて CO₂ 固定化を促進させる手法について検討した。

2. 実験概要

2.1 コンクリートの使用材料および配(調)合の概要

小型壁試験体に打ち込んだコンクリートの使用材料を表-1に、コンクリートの配(調)合を表-2におよび表-3に示す。小型壁試験体は2種類とし、表-2に示す普

通ポルトランドセメント(N)に高炉スラグ微粉末(BFS)を70wt%内割置換した BC 相当のコンクリート (BC35 (AF0.1)) と、表-3に示す高炉セメント B 種(BB)にフライアッシュ II 種を 30wt%内割置換した BB+FA コンクリート (BBFA35 (AF0.1)) の2種類の環境配慮型コンクリートをそれぞれ打ち込んだ。

コンクリートの単体量はいずれも W=175kg/m³、水結合材比 W/B=35%、細骨材率 s/a=40.3%とし、目標スランプ 18cm、目標空気量 4.5%として化学混和剤の使用量を調整した。また本実験においては、硬化後の給水養生により CO₂を吸収・固定しやすいようにコンクリートの透

水・透気性を高めることを考案し、既往研究³⁾を参考にアルミニウム短繊維をコンクリート容積に対して 0.10 vol%混入することとした。

また、使用材料について、細・粗骨材とも再生路盤材 RC40 を 20mm および 5mm で分級した L 相当の再生細・粗骨材に CO₂を固定（炭酸化）させた骨材を使用した。炭酸化した再生細・粗骨材は、濃度 30%の K₂CO₃ 水溶液に気乾状態の骨材を質量比で 1 : 1 となる量で 24 時間浸漬してそれぞれ作製した。その後、炭酸化再生骨材を水洗し、表乾状態に調整した骨材を練混ぜに使用した。

なお、コンクリートの練混ぜは、容量 100L の強制 2 軸練りミキサを用いて行った。

2.2 小型試験体の概要

小型壁試験体の概要を図-1に示す。小型壁試験体は鉄筋コンクリート壁を模擬し、幅 900mm×高さ 900mm×厚さ 200mm の大きさで 2 体、かぶり厚さ 50mm の D13@150 ダブル配筋として作製した。

コンクリートを打ち込んだ後、打込み面を封かん状態とし、材齢 14 日までせき板を脱型せず雨掛りのない屋内で養生し、材齢 14 日で脱型後に気中養生とした。その後、材齢 20 日から 5 日間の濃度 30%の K₂CO₃ 水溶液を用いた給水養生（炭酸化養生）に供した。

2.3 給水養生工法概要

給水養生工法の概要を図-2に示す。本研究で試行した方法は、既往文献⁴⁾に示された新設構造物の型枠の取外し直後に実施する給水養生工法を応用した方法である。この給水養生工法は、対象とするコンクリート面全体に不織布および気泡緩衝シートを負圧で密着させ、コンクリート面と気泡緩衝シートの間に均一な水膜を形成することを特徴する養生工法である。

本研究では、図-2の右側壁面に給水養生工法設備を設置し、供給する水を濃度 30%の K₂CO₃ 水溶液とした。他方、左側壁面には給水管以外の設備を設置し、壁面全体を負圧とすることで、右側壁面に供給した K₂CO₃ 水溶液をコンクリート内部まで均一に浸透させることを目標とした。なお、強アルカリである K₂CO₃ 水溶液を給水して設備に不具合がないことは、給水養生工法を応用した電気化学的防食工法（簡易給水方式）で実証⁵⁾している。また、K₂CO₃ 水溶液は文献⁶⁾の給水・吸引装置を参考に循環利用するシステムを採用した。

2.4 試験項目および試験方法

試験項目および試験方法を表-4に示す。練上がり後のスランプ、空気量、コンクリート温度を測定し、所定の品質を満足していることを確認した後に、現場封かん養

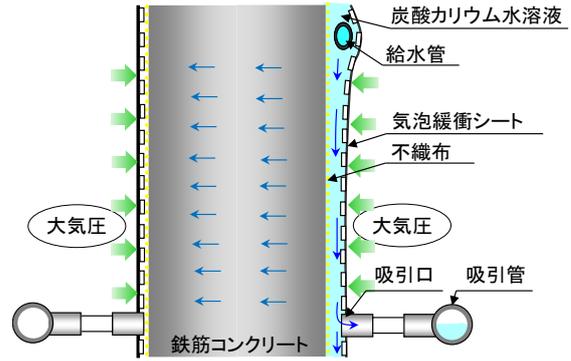


図-2 給水養生方法概要

表-4 試験項目および試験方法

試験項目	試験方法／計測対象
スランプ	JIS A 1101／フレッシュコンクリート
空気量	JIS A 1128／フレッシュコンクリート
練上がり温度	JIS A 1156／フレッシュコンクリート
圧縮強度	JIS A 1108／現場封かん養生供試体（材齢 7,28 日），コア供試体（材齢 56 日）
表面含水率	電気抵抗式測定器／小型壁試験体
透気性	NDIS3436-2（ダブルチャンバー法による減圧時の内部チャンバーの圧力値）／小型壁試験体
透水性	JIS A 1218（定水位透水試験）／コア供試体
CO ₂ 含有率 Ca(OH) ₂ 含有率	示差熱重量分析（TG-DTA）／コア供試体
K 濃度分布	EPMA によるマッピング分析／コア供試体

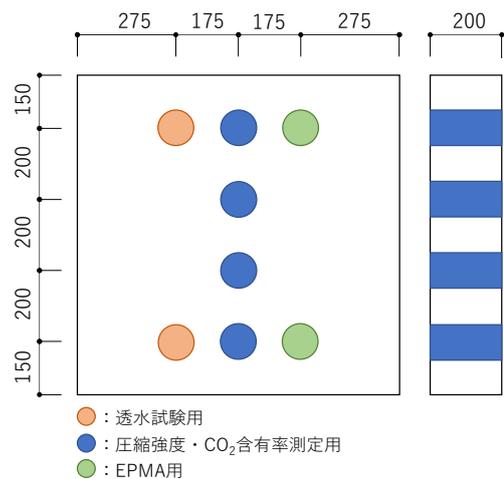


図-3 コア採取位置

生供試体および小型壁試験体を作製した。炭酸化養生終了後、小型壁試験体の両側面で表面含水率と透気性の測定を行い、材齢 52 日経過後に、図-3に示す箇所からコ

ア供試体(φ10×20cm)を採取し、圧縮強度、透水試験、CO₂含有率およびEPMAによるカリウム濃度の面分析を行った。

CO₂含有率は、既往文献⁶⁾を参考に、供試体を極力大気中のCO₂と反応しないように留意したうえで、全量粉碎し、示差熱重量分析(以下、TG-DTA)により定量した。測定条件は、試料質量約20mg、温度範囲室温~1000℃、昇温速度10℃/min.、炉内雰囲気N₂300ml/min.の条件で実施した。炭酸カルシウム(以下、CaCO₃)の脱炭酸による質量変化率すなわちCO₂含有率は、TG曲線の550~900℃の間の質量変化率とした⁶⁾。また、セメントの水和反応に関する情報を得るために水酸化カルシウム(以下、Ca(OH)₂)含有率も450℃付近の吸熱・発熱前後の質量変化率から定量した。

CO₂固定量(kg/t)は、式(1)により、炭酸化養生実施前のCO₂含有量と炭酸化養生後のCO₂含有量の差分により算定し、絶乾ベースの密度を乗じてm³あたりのCO₂固定量(kg/m³)とした。なお、基準となる試料質量は、アセトン浸漬後に真空乾燥により脱水した状態によるが、体積換算で使用している密度は絶乾密度のため、厳密には水分状態が異なることも考えられるが、本稿ではその差は軽微と考え、水分量の補正を行っていない。

$$CO_{2fix} = \{CO_2' \times \left(\frac{100-CO_2}{100-CO_2'}\right) - CO_2\} \times 10 \quad (1)$$

ここに、CO₂Fix : CO₂固定量[kg/t]

CO₂' : CO₂含有率(炭酸化後) [%]

CO₂ : CO₂含有率(炭酸化前) [%]

3. 実験結果および考察

3.1 フレッシュコンクリートの性状

フレッシュコンクリートの試験結果を表-5に示す。スランブおよび空気量とも許容範囲を満たすワーカブルな性状であった。なお、アルミニウムの特性により、コンクリートが凝結を始めるまでの間にフレッシュコンクリートが高さ方向に概ね10%程度の膨張を示した。

3.2 圧縮強度

小型壁試験体の打込みと同時に作製した現場封かん養生供試体の圧縮強度試験結果を表-6に示す。アルミニウムの膨張作用によって圧縮強度が低くなっているが、材齢28日において両者とも約15N/mm²の強度発現が得られている。図-4に、炭酸化養生後の小型壁試験体から高さ方向に採取した材齢56日におけるコア供試体強度と単位容積質量を示す。コア強度と単位容積質量の間に

表-5 フレッシュコンクリートの試験結果

記号	スランブ	スランブ フロー	空気量	コンクリート 温度
BC35	19.5cm	32.5cm	5.2%	33℃
BBFA35	16.0cm	27.0cm	4.4%	32℃

表-6 圧縮強度(現場封かん養生)

記号	材齢7日	材齢28日
BC35	12.5 N/mm ²	14.4 N/mm ²
BBFA35	12.5 N/mm ²	15.3 N/mm ²

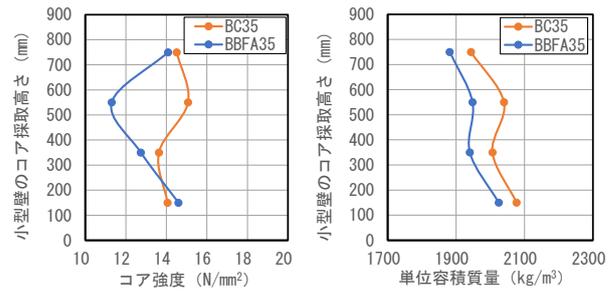


図-4 小型壁のコア強度および単位容積質量

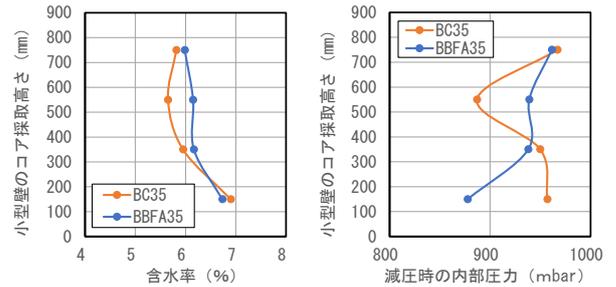


図-5 コア採取位置での含水率と減圧時の内部圧力

は明確な相関性は認められず、アルミ繊維の作用によるフレッシュ時の膨張に起因して採取高さによって両者が変動していることが分かる。

3.3 給水養生後の表面含水率と減圧時の内部圧力

図-5に、炭酸化養生後のコア採取位置での小型壁試験体の両壁面の電気抵抗式測定器による表面含水率と、同位置でのNDIS3436-2ダブルチャンバー法による減圧時の内部チャンバーの圧力値を示す。なお、小型壁の右面と左面の同位置(採取したコア供試体の両端面)での測定値には差がほぼなかったため、図中の値は両面の平均値として表現している。給水養生後の表面含水率は、BC35とBBFA35の両者とも、小型壁の下方の方がやや表面含水率が高く、雨掛りのない屋内に静置した環境下において7%~6%で安定していた。また、減圧時の内部圧力が概ね900~950mbar程度であり、小型壁試験体のコンクリートの透気性が極めて高いことが分かる。

3.4 透水係数

炭酸化養生後の小型壁試験体から採取したコア供試体の透気係数 k_{15} を図-6に示す。 k_{15} は温度 15°Cにおける透水係数で、JIS A 1218 に準拠して算定した。透水係数は BC35 のほうが BBFA35 と比べて小さいが、いずれも 1.0×10^{-4} m/s 前後のオーダーであり、一般的なコンクリートに比べて透水性が極めて高いことが確認できる。高さ方向の違いについても、上部のほうが下部に比べて若干透水係数が高くなっているものの、顕著な差はないことが確認できる。

本小型壁試験体は、アルミ繊維による膨張によって導入した空隙が主な透水経路となっていることが考えられ、自重の影響で上部より下部のほうの拘束が大きく、緻密になることが想定されたが、本試験の結果では高さ方向の透水係数の違いはそれほど大きくなかった。

3.5 CO₂固定量

(1) 炭酸化再生骨材の CO₂ 固定量

再生骨材の炭酸化養生前後の CO₂ 含有率を図-7に示す。今回使用した再生骨材は、炭酸化養生前の再生細骨材で 11.8%、再生粗骨材で 7.6%の CO₂ 含有率であった。これには、再生骨材の原コンクリートの細骨材の一部に石灰砕砂を使用していたため、炭酸化養生前から天然由来の炭酸カルシウムが一定量含まれている。

炭酸化養生後には、CO₂ 含有率は再生細骨材で 15.4%、再生粗骨材で 9.2%となっており、その数値に基づいて(1)式で算定した CO₂ 固定量を図-8に示す。炭酸化再生骨材の CO₂ 固定量は、再生細骨材で 42.1kg/t、再生粗骨材で 17.1kg/t であった。参考に TG-DTA で定量した Ca(OH)₂ 含有率を図-9に示すが、再生細骨材、再生粗骨材ともに炭酸化養生によって Ca(OH)₂ 含有率が減少していることが確認され、Ca(OH)₂ との反応により CO₂ が固定されていることが分かる。但し、Ca(OH)₂ の減少率に比べて CO₂ 固定量が大きいことから、C-S-H との反応も一定程度生じていることが推察される。なお、既往の研究²⁾によると、コンクリートへ K₂CO₃ を添加することで、K₂CO₃ に起因する水和生成物の影響で TG-DTA における 600°C までの温度域で質量減少が大きくなることが示されており、本研究においても同様の影響があると仮定すると、Ca(OH)₂ の定量に誤差が生じている可能性も考えられる。K₂CO₃ の供給前後での水和生成物の変化等は今後の課題としたい。

(2) 炭酸化養生によるコンクリートの CO₂ 固定量

図-10に、炭酸化養生後の小型壁試験体から高さ方向に採取したコア供試体の CO₂ 固定量（コンクリート 1m³

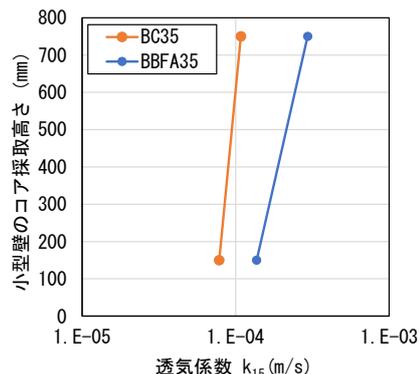


図-6 コア採取位置での透水係数

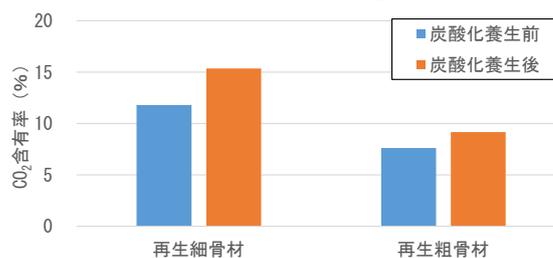


図-7 炭酸化養生前後の再生骨材の CO₂ 含有率

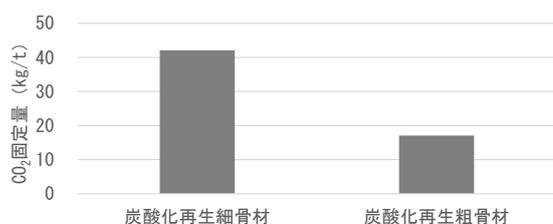


図-8 炭酸化再生骨材の CO₂ 固定量

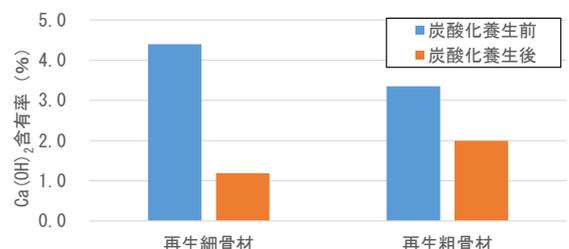


図-9 炭酸化養生前後の再生骨材の Ca(OH)₂ 含有率

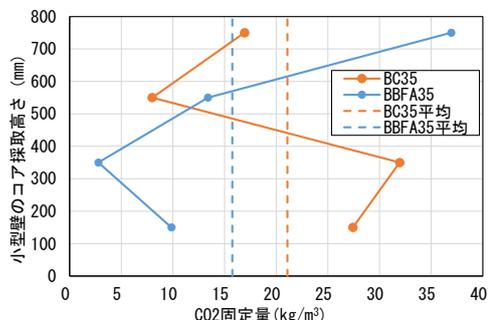


図-10 小型壁試験体の CO₂ 固定量

あたり)を示す。炭酸化養生前の初期値は、小型壁試験体の打込みと同時に作製した現場封かん養生供試体の CO₂ 含有率を用いた。初期値の CO₂ 含有率は BC が

183.0kg/m³で、BBFA35 が 178.5kg/m³であり、この数値には炭酸化再生骨材中の CO₂ も含まれる。

CO₂ 固定量は、BC35 で 8.0~32.0 kg/m³、BBFA35 で 2.8~36.9 kg/m³ となり、BC35、BBFA35 とともにコア位置ごとに大きなばらつきがあるが、高さ方向での傾向は確認できなかった。図にはコア 4 箇所 の平均値も示しているが、BC35 で 21.1 kg/m³、BBFA35 で 15.7 kg/m³ であった。ばらつきの原因は明らかではないが、アルミ繊維で導入した空隙が部分的に集中して通水しやすい箇所が存在し、コア位置ごとに通水した K₂CO₃ 溶液の量に違いが起きた可能性が考えられる。このような影響を排除するため、部材全体により均一に通水させることが今後の課題となる。

(3) 小型壁試験体での CO₂ 固定量

本項では、3.5(1) で示した炭酸化再生骨材の CO₂ 固定量と、3.5(2) に示した炭酸化養生による小型壁試験体への CO₂ 固定量を合わせて、小型壁試験体の CO₂ 固定量を評価する。

表 7 に、小型壁試験体への CO₂ 固定量の算定結果を示す。炭酸化再生骨材による CO₂ 固定量は、コンクリートの配(調)合から、絶乾ベースの単位量を求めて、3.5(1) に示した CO₂ 固定量 (kg/t) を乗じることで、コンクリート 1m³ に含まれる炭酸化再生骨材による CO₂ 固定量 (kg/m³) を算定した。さらに、3.5(2) に示した炭酸化養生による CO₂ 固定量を足し合わせることで、小型壁試験体の CO₂ 固定量の合計値を算定した。その結果、BC35 では、56.2 kg/m³、BBFA35 では 50.0 kg/m³ の CO₂ 固定量となった。コンクリートのカーボンニュートラルを実現するには、さらなる CO₂ 固定量の増加を目指した検討が必要になる。

3.6 カリウム分布

図-11 に、炭酸化養生後の小型壁試験体から高さ方向に採取したコア供試体の EPMA によるカリウムのマッピング観察結果を示す。EPMA の面分析は、コア供試体を長手方向で中央に切断し、K₂CO₃ 溶液の通水面から 5cm 深さまでを観察した。

通水面からのカリウム濃度分布をみると、表層のみにカリウムが留まるようなことはなく、比較的深さ方向に均一に分布しているような傾向であった。また図中の黒い箇所が再生骨材中の原骨材空隙部になるが、不規則な細長い空隙が分布していることも確認でき、空隙回りのカリウム濃度が高い様子も認められた。

観察視野内のカリウム濃度(酸化物換算)の平均値は、BC35 で 8.8%、9.2%、BBFA35 で 6.9%、9.0%であった。

表 7 小型壁試験体の CO₂ 固定量の算定結果

	BC35		BBFA35	
	S	G	S	G
絶乾ベース単位量 (kg/m ³)	504	813	492	795
再生骨材の CO ₂ 固定量 (kg/t)	42.1	17.1	42.1	17.1
炭酸化再生骨材によるコンクリートの CO ₂ 固定量 (kg/m ³)	21.2	13.9	20.7	13.6
炭酸化養生を実施した小型壁試験体の CO ₂ 固定量 (kg/m ³)	21.2+13.9+21.1 = 56.2		20.7+13.6+15.7 = 50.0	

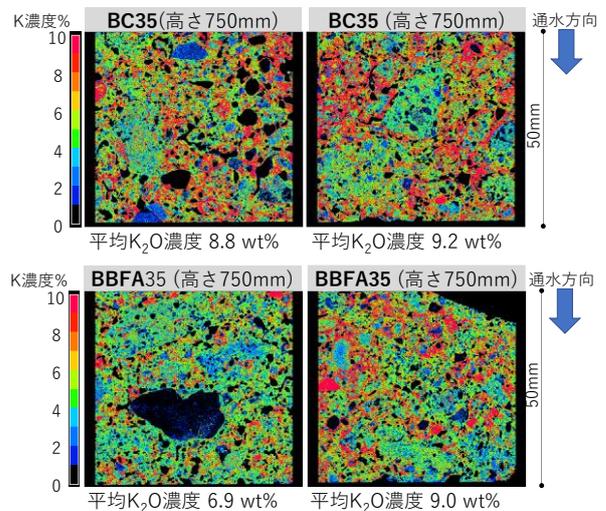


図-11 EPMA 分析によるカリウム分布

本試験体は K₂CO₃ 溶液による炭酸化再生骨材を使用しているため、再生骨材に含まれるカリウムも含んだ結果であるが、その影響を明確に区別することはできなかった。

4. まとめ

コンクリート骨材および硬化コンクリートに二酸化炭素を吸収・固定させる手法として、炭酸カリウム溶液を用いた手法を考案した。再生骨材の浸漬および壁試験体への給水養生による検討の結果、以下の知見を得た。

- (1) K₂CO₃ 溶液により炭酸化させた再生骨材とアルミ繊維を使用したコンクリートは、所定のフレッシュコンクリート性状を満足した。
- (2) 炭酸化再生骨材の CO₂ 固定量は、再生細骨材で 42.1kg/t、再生粗骨材で 17.1kg/t であり、K₂CO₃ 溶液への浸漬による Ca(OH)₂ 含有率の減少が確認された。
- (3) 小型壁試験体への K₂CO₃ 溶液の通水による CO₂ 固定量は、BC35 で 21.1 kg/m³、BBFA35 で 15.7 kg/m³ であったが、採取したコア位置ごとのばらつきが大きい

く、均一な通水が今後の課題である。

- (4) 炭酸化再生骨材と、 K_2CO_3 溶液の通水による小型壁試験体の CO_2 固定量の合計値は、BC35 で 56.2 kg/m^3 、BBFA35 で 50.0 kg/m^3 であった。
- (5) EPMA の分析結果より内部にカリウムが分布していることが確認できたが、空隙部回りのカリウム濃度が高い様子も認められた。

【謝辞】

本成果は、NEDO（国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構）の委託業務（JPNP21023）の結果得られたものです。（株）安藤・間の鈴木好幸様ほか CP コンクリートコンソーシアム関係者の皆様には、ここに記して関係各位に感謝の意を表します。

【参考文献】

- 1) 兵頭彦次、星野清一、平尾宙、野村幸治：ライフサイクルを通じたコンクリートの CO_2 吸収量算定に関する研究、セメント・コンクリート論文集、Vol. 74、pp. 333-340、2020
- 2) 向俊成、関健吾、取違剛： K_2CO_3 を多量に混和したコンクリートの諸特性に関する検討、コンクリート工学年次論文集、Vol.45、No.1、pp.1234-1239、2023.7
- 3) 林俊斉、高木亮一、湊太郎、坂本守：アルミ繊維等を用いて透過・透気性を高めたコンクリートによる CO_2 固定に関する基礎検討、コンクリート工学年次論文集、Vol.45、No.1、pp.1060-1065、2023.7
- 4) 古川幸則、福留和人、庄野昭：コンクリートの浸水養生システムー型枠取りはずし後の給水養生工法の実用化と効果ー、コンクリート工学、vol.49、No.3、pp21-28、2011.3
- 5) 齋藤淳ほか：電気化学的防食工法における電解質溶液の簡易給水方法の提案、土木学会論文集 E2（材料・コンクリート構造）、Vol.76、No.3、pp.171-188、2020.7
- 6) 鈴木好幸、山本武志、小山拓、野口貴文：湿式分析と TG-DTA による CO_2 含有率評価に関する検討、コンクリート工学年次論文集、Vol.45、No.1、pp.1258-1263、2023.7